



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C25D 1/04, H01M 4/80</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/15875</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月23日 (23.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04967</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月13日 (13.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/279381 1998年9月14日 (14.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING &amp; SMELTING CO., LTD.) [JP/JP] 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 杉元晶子 (SUGIMOTO, Akiko) [JP/JP] 小島真一 (OBATA, Shinichi) [JP/JP] 吉岡淳志 (YOSHIOKA, Atsushi) [JP/JP] 土橋 誠 (DOBASHI, Makoto) [JP/JP] 酒井久雄 (SAKAI, Hisao) [JP/JP] 高橋 勝 (TAKAHASHI, Masaru) [JP/JP] 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP)</p>		<p>高橋直臣 (TAKAHASHI, Naotomi) [JP/JP] 片岡 卓 (KATAOKA, Takashi) [JP/JP] 馬場先陽一 (BABASAKI, Youichi) [JP/JP] 松井善也 (MATSUI, Yoshinari) [JP/JP] 原 保次 (HARA, Yasuji) [JP/JP] 〒362-0013 埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社 銅箔事業部内 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 田中大輔 (TANAKA, Daisuke) 〒113-0033 東京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CA, CN, ID, JP, KR, PL, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POROUS COPPER FOIL, USE THEREOF AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 多孔質銅箔およびその用途ならびにその製造方法</p> <div data-bbox="254 1287 1380 1505" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract A copper foil suitable as a collector for a lithium ion secondary cell, which has pores passing through the foil in the thickness direction so as to render possible the transmission of light, is formed by carrying out electrodeposition so that copper grains having an average grain diameter of 1 to 50 <math>\mu\text{m}</math> are jointed one another in plane, has a light transmittance of 0.01 % or more and has a difference in surface roughness between the surface of the cathode side during formation of the foil and the surface of the opposite side to it of 5 to 20 <math>\mu\text{m}</math> in terms of Rz. The porous copper foil is formed by a method comprising depositing copper by electrodeposition on the surface of a cathode body comprising any of an aluminum, aluminum alloy, titanium and a titanium alloy so as to grow copper grains.</p> <p style="text-align: center;">BEST AVAILABLE COPY</p>		

(57)要約

リチウムイオン2次電池用の集電体として好適な、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔を有する銅箔およびその用途、該多孔質銅箔の製造方法に関するものである。多孔質銅箔は、平面方向平均粒径1～50 $\mu$ mの銅粒子を互いに平面的に接合するように電析によって形成されたものであり、該多孔質銅箔の光透過率が0.01%以上であると共に、箔を形成する際に陰極面側であった表面の表面粗度とその反対側の表面の表面粗度との差がR<sub>z</sub>で5～20 $\mu$ mの範囲にある。多孔質銅箔の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金のいずれかのものからなるカソード体の表面に銅を電析して銅粒子を成長させて該多孔質銅箔を形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BS	バハマ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BT	ブータン	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CD	コンゴ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ	IN	インド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール			NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CK	カメロン			NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CL	チリ			NZ	ニュージーランド		
CM	コンゴ			PL	ポーランド		
CN	中国			PT	ポルトガル		
CO	コロンビア			RO	ルーマニア		
CR	コスタ・リカ						
CU	キューバ						
CV	ケニア						
CY	キプロス						
CZ	チェコ						
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						

## 明 細 書

## 多孔質銅箔およびその用途ならびにその製造方法

## 技術分野

本発明は、多孔質銅箔およびその用途ならびにその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、携帯電話、ノート型パソコンなどの小型蓄電池を必要とする携帯型電子機器が数多く開発されており、このような電子機器に用いられる電池としては、信頼性、価格等からリチウムイオン二次電池が主に用いられている。リチウムイオン二次電池は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの活物質をカーボンなどの導電剤、テフロンなどの結着剤と共に混合しペースト状にしたものを集電体としての金属箔（主としてアルミ箔）に塗布した正極と、活物質であるカーボンをテフロンなどの結着剤と共に混合しペースト状にしたものを集電体としての金属箔（主として銅箔）に塗布した負極とを、セパレータと共に捲回して筒状とし、外装缶に収容したものである。

このようなリチウムイオン二次電池を製造する際には、活物質は電解液によく浸潤させる必要があるが、電池は定容反応器であるため、限られた量の電解液しか注入できない。従って少量の電解液を時間的、空間的にいかに効果的に活物質に行き渡らせるかがコストと性能の両面から問題になる。またリチウムイオン二次電池は、充放電中に活物質と集電体とが剥離して充放電効率の低下を招くことがある。このような従来技術における問題点を解決するためには、例えば負極に用いる集電体として、表面に適度の凹凸を有し、かつ厚さ方向に貫通する孔を有するような銅箔を用いることが考えられる。

このような集電体としては、例えば所定径の孔が穿設されているパンチングメタルシートからなる集電体が知られている。この方法は原箔を製造後穿孔工程を行わなければならないこと、および打ち抜いた部分は破棄せざるを得ず、このため材料ロスとなることからコストアップとなることが予想される。また、特開平8-124575号公報には、 $40 \sim 80 \mu\text{m}$ の厚さを有する金属箔に、千鳥状

に切れ目を入れた後、これを展開して網目模様形成されたエキスパンド加工を施した後、二次加工として、該エキスパンドメタルにプレス処理を施してなる非水電解液2次電池用極板の集電体が提案されている。しかしながらこれらの集電体は、全箔面積に対する開口率が大きいため、極板単位面積当りに同量の活物質を担持させるためにはペーストの塗布厚を大きくしなければならない。その結果、集電効率が低下し、高い電池性能が得られないことがある。さらに機械的に加工することによるバリの発生を完全に防ぐことは難しく、このバリによってセパレータが破断し、ショートの原因となることがある。

特開平8-213026号公報には、多孔性繊維構造体あるいは三次元網状構造体で、これら構造体の空孔を囲む骨格が、金属粉末からなる金属繊維で形成されている電池電極基板用金属多孔体が提案され、特開平9-143510号公報には、金属繊維が交絡されていると共に交絡された金属繊維同士が直接熔融接合され空孔を囲む骨格を形成し、多孔性繊維構造体あるいは三次元網状構造体となっている電池電極基板用金属繊維多孔体が提案されている。しかしながらこの金属繊維多孔体は、金属繊維を高圧水流などで三次元的に交絡させた後金属同士を溶着させるという工程の煩雑さから製造コストがかかることが予想される。

特開平9-153364号公報には、三次元網目構造を有するスポンジ状発泡樹脂の骨格表面を導電化処理し、次いで金属メッキを施した後、発泡樹脂を焼結除去して得られた電池用電極が提案されている。しかしながらこのような電極を製造するには、シート状発泡樹脂の表面にメッキした後樹脂を取り除くという煩雑な工程が必要となる。

特開平8-236120号公報には、ドラムカソード体とアノード体を用いてドラムカソード体の表面に金属を電析してその金属箔層を形成し、それをドラムカソード体から剥離して電解金属箔にする際に、剥離後に露出したドラムカソード体の表面に、少なくとも厚みが14nmである酸化皮膜を形成し、その上に電解金属箔として製造されてなる、厚み方向に連通孔を有する三次元網目構造を有する多孔質電解金属箔が提案されている。この金属箔の開口率や開口径は、ドラムカソード体に形成する酸化皮膜の厚さに依存するが、この酸化皮膜は常に箔とともに少しずつ剥がれていくので開口率や開口径の制御が困難である。また、開

口径が比較的小さく三次元網目構造を有しているため、箔の表と裏に塗布されるペーストの直接接触は難しく、ペーストと集電体との密着性を向上させるには限界があるものと考えられる。

このように従来知られている多孔質銅箔は、その製造工程が煩雑であったり、またリチウムイオン二次電池用の集電体として用いたときに十分な性能を有しているとは言えないため、さらに優れた性能を有する多孔質銅箔の出現が望まれている。

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、例えばリチウムイオン二次電池用の集電体として好適な、表面に適度の凹凸を有し、かつ、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔を有する銅箔およびその用途を提供することを目的とするとともに、このような多孔質銅箔の製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

本発明に係る多孔質銅箔は、平面方向平均粒径  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  の銅粒子を互いに平面的に接合するように電析によって形成された多孔質銅箔であり、該多孔質銅箔の光透過率が  $0.01\%$  以上であると共に、箔を形成する際に陰極面側であった表面の表面粗度とその反対側の表面の表面粗度との差が  $R_z$  で  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴としている。

この多孔質銅箔は、その厚みが銅粒子の厚さ方向平均粒径の  $1 \sim 5$  倍の範囲にあることが好ましく、具体的には厚みが  $3 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。この多孔質銅箔は、例えば二次電池の陰極などの電池用として用いることができる。

本発明に係る複合金属箔は、膜厚が  $3 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲にあるアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるアルミニウム層と、前記多孔質銅箔層とから形成されることを特徴としている。

上記のような多孔質銅箔は、アルミニウムまたはアルミニウム合金、もしくはチタンまたはチタン合金からなるカソード体に銅を電析して銅粒子を析出させることにより製造することができる。

具体的には、表面がアルミニウムまたはアルミニウム合金、もしくはチタンまたはチタン合金からなるドラム状カソード体に銅を電析して銅粒子を析出させることによって前記多孔質銅箔を形成し、次いで該銅箔をドラム状カソード体から剥離する方法、表面がアルミニウムまたはアルミニウム合金、もしくはチタンまたはチタン合金からなるベルト状カソード体に銅を電析して銅粒子を析出させることによって前記多孔質銅箔を形成し、次いで該銅箔をベルト状カソード体から剥離する方法などがある。

本発明における多孔質銅箔の製造方法では、表面がアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる前記カソード体に、下記 (a) ないし (c) のいずれかの方法により表面処理されたものであることが好ましい；

- (a) カソード体表面の一部に油脂類を塗布する
- (b) カソード体表面の一部にピロリン酸銅メッキを施す
- (c) カソード体表面の一部に酸化皮膜を付着させる。

そして、表面がチタンまたはチタン合金からなる前記カソード体を用いて製造する場合は、カソード体の表面の一部に酸化被膜を付着させる表面処理をされたものであることが好ましい。さらに、この酸化被膜は、陽極酸化法により 14 nm 厚さ未満の酸化被膜を形成する処理をされたものであることがより好ましいものである。

また本発明の複合金属箔は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるテープ状基材に銅を電析して銅粒子を析出させることにより製造することができる。

前記複合金属箔は、複合金属箔を形成するアルミニウム層と多孔質銅箔層とを剥離して、得られたアルミニウム箔を二次電池の陽極集電体として使用し、多孔質銅箔を二次電池の陰極集電体として使用することができる。

この複合金属箔を製造する場合についても、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるテープ状基材に、下記 (a) ないし (c) のいずれかの方法により表面処理されたものであることが好ましい；

- (a) カソード体表面の一部に油脂類を塗布する
- (b) カソード体表面の一部にピロリン酸銅メッキを施す
- (c) カソード体表面の一部に酸化皮膜を付着させる。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る多孔質銅箔の模式断面図である。

図 2 は、本発明に係る多孔質銅箔の製造に用いられる製造装置の一例を示す概略図である。

図 3 は、本発明に係る多孔質銅箔の製造に用いられる製造装置の他の例を示す概略図である。

図 4 は、本発明に係る複合金属箔の製造に用いられる製造装置の一例を示す概略図である。

図 5 は、実施例 1 で製造した多孔質銅箔を構成する銅の粒子構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を示す（（A）：サンプル番号 1、（B）：サンプル番号 2）ものである。

図 6 は、実施例 2 で製造した多孔質銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を示すもの（（A）：サンプル番号 3、（B）：サンプル番号 4）である。

図 7 は、実施例 2 で製造した多孔質銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を示すもの（（A）：サンプル番号 5、（B）：サンプル番号 6）である。

図 8 は、実施例 2 で製造した多孔質銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を示すもの（（A）：サンプル番号 7、（B）：サンプル番号 8）である。

図 9 は、実施例 3 で製造した多孔質銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を示すもの（（A）：サンプル番号 9、（B）：サンプル番号 10）である。

図 10 は、実施例 3 で製造した多孔質銅箔（サンプル番号 11）の表面構造を示す電子顕微鏡で観察したときの形状を示すものである。

図 11 は、実施例 2 で製造した多孔質銅箔の M 面の X 線回折パターンを示すチャートである。

図 12 は、実施例 2 で製造した多孔質銅箔の断面を顕微鏡で観察したときの形

状を示すものである。

図13は、実施例2で製造した多孔質銅箔のM面(A)およびS面(B)を電子顕微鏡で観察したときの形状を示すものである。

図14は、比較例1で製造した銅箔(サンプル番号12)の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を示すものである。

図15は、比較例1で製造した銅箔(サンプル番号12)のM面のX線回折パターンを示すチャートである。

図16は、#280のパフにより研磨を行ったチタン板表面における陽極酸化電圧値と光透過率の関係を表したグラフである。

図17は、#600のパフにより研磨を行ったチタン板表面における陽極酸化電圧値と光透過率の関係を表したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る多孔質銅箔およびその用途ならびにその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る多孔質銅箔は、電析によって形成された平面方向平均粒径(R)が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の銅粒子が互いに接合してなる多孔質の銅箔である。本発明の多孔質銅箔は、厚さ方向に貫通し、光の透過が可能な孔を多数有しており、孔の径は通常 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、孔の分布密度は通常 $1 \sim 500 \text{個}/\text{mm}^2$ である。

この平面方向平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、銅箔に適当な孔が形成されづらくなり、 $50 \mu\text{m}$ を越えると $20 \mu\text{m}$ 径を越える孔が形成され易くなる傾向となる。また、平面方向平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲にあれば、二次電池用の集電体に用いるのに、好適な多孔質状態となり、銅箔物性(表面粗度、引っ張り強さ、伸び率)も優れた多孔質銅箔となるのである。

このような多孔質銅箔の光透過率は $0.01\%$ 以上、好ましくは $0.1 \sim 30\%$ 、より好ましくは $1 \sim 30\%$ である。光透過率が $0.01\%$ 未満であると、光が透過可能となるように貫通した孔が殆ど形成されていないことになり、二次電



池用の集電体として用いるには好適なものでなくなる。そして、光透過率が30%を越えると多孔質銅箔の引き張り強度が極端に低下し実用的なものでなくなる。

ここで光透過率は、次のような方法により測定される。まず、第1の方法として、日立分光光度計U-4000を用いて、スリットを8nmの設定とし、波長は530nmとして測定する方法がある（以下、光透過率測定法Aとする）。また、第2の方法として、HeNeレーザーを多孔質銅箔に照射し、多孔質銅箔を通過するレーザー光をパワーメータで受光することにより、そのレーザー光の強度を測定することで、光透過率を算出する方法がある（以下、光透過率測定法Bとする）。

本発明に係る多孔質銅箔は、平面方向粒径が1～50 $\mu$ mの銅粒子が基本単位となり、それらがほぼ平面的（二次元的）に接合して箔を形成している。このことは言い換えると、電解初期の析出における核発生密度を抑制し、核発生よりも粒子成長が優先的に起こるような条件を設定することで実現する。銅粒子は顕著に島状成長し、やがて近傍の銅粒子と接するようになって連続した箔を形成するものであるが、銅粒子と銅粒子の間が埋まりきらなかった部分が孔として残る。従って、この多孔質銅箔は、銅粒子同士の間隙が存在し、その隙間が厚さ方向に貫通する孔を形成することで、光を透過することができるのである。このため本発明に係る多孔質銅箔の光透過率は0.01%以上となる。

図1に本発明に係る多孔質銅箔の模式断面図を示すが、この多孔質銅箔は、膜厚（D）が3～40 $\mu$ m、好ましくは5～20 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。3 $\mu$ m未満であると、多孔質銅箔自体の製造が困難となり、その取り扱いも難しくなるからである。また、40 $\mu$ mを越えると銅粒子の成長が進行しすぎる傾向となり、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔が形成されにくくなる。

この多孔質銅箔の膜厚（D）は、該多孔質銅箔を形成する銅粒子の厚さ方向平均粒径（d）の1.0～5.0倍、好ましくは1.0～3.0倍であることが好ましい。この銅粒子の厚さ方向平均粒径（d）の5.0倍を越えるようになると、銅粒子が厚み方向に多数積層する状態や各銅粒子の粗大な成長等により、光が透過可能となるように、厚さ方向に貫通した孔を形成しにくくなる傾向となる。

さらに多孔質銅箔のM面の表面粗度は、R<sub>z</sub>で通常5～10 $\mu$ mであり、S面

の表面粗度は、 $R_z$ で通常 $1 \sim 5 \mu m$ であり、S面とM面との表面粗度の差は、 $R_z$ で通常 $5 \sim 20 \mu m$ 、好ましくは $5 \sim 10 \mu m$ である。このS面は、電着開始側の表面、即ちカソード体表面に接していた側の表面をいい、M面はその反対側の面をいうものである。一般的に、M面粗度は、S面粗度、即ちカソード体表面の粗度や銅箔厚みに影響されやすいものである。従って、製造する多孔質銅箔のS面及びM面の粗度コントロールは、カソード体表面の粗度を制御することで、ある程度の行うことができる。この多孔質銅箔におけるS面とM面との表面粗度の差が、 $R_z$ で $5 \sim 20 \mu m$ の範囲にあると、2次電池用の集電体として使用する場合に活物質との接着性に非常に優れたものとなる。

ここで平面方向平均粒径と厚さ方向平均粒径について説明する。平面方向平均粒径とは、図1に示すように本発明の多孔質銅箔を形成する銅粒子の平面方向の粒径( $R'$ )における平均値であり、厚さ方向平均粒径とは、多孔質銅箔を形成する銅粒子の厚さ方向の粒径( $d'$ )の平均値であり、膜厚( $D$ )とは、孔の部分を除く多孔質銅箔の厚さ( $D'$ )の平均値である。なお図1中、Pは銅粒子であり、Hは、厚さ方向に貫通し、光の透過が可能な孔を示している。

本発明に係る多孔質銅箔を形成する銅粒子は、ランダム配向に近く、M面のX線回折ピークのピーク強度が、 $(111) > (200) > (220)$ の関係であることが特徴である。このようなX線回折ピークの関係は、箔を構成する銅粒子がランダム配向であることを示している。なお、一般的な銅箔では、X線回折ピークのピーク強度には、 $(220) > (111) > (200)$ の関係がある。ここで $(111)$ 等はミラー指数を示す。

このような多孔質銅箔は、例えば二次電池の陰極の集電体などの電池用として用いることができる。本発明に係る多孔質銅箔は、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通した孔を多数有しているので、例えばリチウムイオン二次電池の集電体として用いると、電解液が流通しやすく、限られた量の電解液を均一に活物質へ浸透させ、かつ充放電中における $Li$ イオンや電子の授受を妨げにくい。また表面に適度の凹凸を有しているので、活物質との接着性にも優れている。

またパンチングメタル、エキスパンデッドメタルのようにバリ発生や、活物質担持面積の大幅な減少などの心配がなく、活物質を担持可能な面積がほぼ100

%に近くなる。

さらに本発明に係る多孔質銅箔は、特開平 9-153364 号公報に記載されている三次元スポンジ状箔や特開平 8-236120 号公報に記載されている三次元網目構造を有する多孔質電解金属箔に比べて開口径が大きく、箔の表と裏に塗布されたペーストが直接接触可能で、ペーストと集電体の密着性の増大が期待できる。

本発明に係る複合金属箔は、膜厚が  $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にあるアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるアルミニウム層と、前記多孔質銅箔層とから形成されている。

本発明に係る複合金属箔は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるアルミニウム層と多孔質銅箔層とからなる複合金属箔から多孔質銅箔を剥離するか、またはアルミニウムまたは該アルミニウム層を溶解することにより、多孔質銅箔を得ることができる。このようにして得られた多孔質銅箔は例えば二次電池の陰極の集電体などの電池用として用いることができ、剥離したアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、例えばリチウムイオン二次電池の陽極の集電体などとして用いることもできる。この複合金属箔におけるアルミニウム層の膜厚は、 $3 \mu\text{m}$  未満であると製造的に困難を伴い、ハンドリング性も悪くなる。また、 $50 \mu\text{m}$  を越えるとコスト的に好ましくない。

上記多孔質銅箔は、アルミニウムまたはアルミニウム合金、もしくはチタンまたはチタン合金からなるカソード体、好ましくはアルミニウムまたはアルミニウム合金、もしくはチタンまたはチタン合金からなる表面を有したドラム状カソード体に銅を電析して銅粒子を析出させた後、カソード体から剥離することにより製造することができる。

そして、上記複合金属箔は、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔をカソード体として用い、このカソード体に銅を電析して銅粒子を析出させることにより製造することができる。

ここで、上記多孔質銅箔および複合金属箔の製造方法の一例を図面を参照しつつ説明する。図 2 および図 3 は、本発明に係る多孔質銅箔を製造しうる装置の一例を示す概略図であり、図 4 は、本発明に係る複合金属箔を製造しうる装置の一

例を示す概略図である。

図 2 に示す多孔質銅箔を製造する装置では、ドラム状のカソード体 1 が、電解槽 5 に収容された電解液 6 にその一部を浸漬した状態で配設されている。アノード体 4 はカソード体 1 に対向するように電解液 6 に浸漬した状態で配設されている。多孔質銅箔を製造するには、ドラム状のカソード体 1 を回転させてその表面を順次電解液 6 の中に移動させるとともに、アノード体 4 とドラム状のカソード体 1 との間に通電して電解反応を進めることにより行われる。銅イオンはドラム状のカソード体 1 の表面に電析して銅粒子を形成し、カソード体 1 の表面の移動方向に順次形成された銅粒子が互いに接合していき多孔質銅箔が連続的に形成される。形成された多孔質銅箔 10 は、電解液 6 から出た後カソード体 1 の表面から剥離されロール 7 に巻き取られる。

図 3 に示す多孔質銅箔を製造する装置では、ベルト状のカソード体 2 が、電解槽 5 に収容された電解液 6 にその一部を浸漬した状態で配設されている。アノード体 4 はカソード体 2 に対向するように電解液 6 に浸漬した状態で配設されている。多孔質銅箔を製造するには、ベルト状のカソード体 2 を循環移動させて順次電解液 6 の中を通過させるとともに、アノード体 4 とベルト状のカソード体 2 との間に通電して電解反応を進めることにより行われる。銅イオンはベルト状のカソード体 2 の表面に電析して銅粒子を形成し、カソード体 2 の表面の移動方向に順次形成された銅粒子が互いに接合していき多孔質銅箔が連続的に形成される。形成された多孔質銅箔 10 は、電解液から出た後カソード体 2 の表面から剥離されロール 7 に巻き取られる。

図 4 に示す複合金属箔を製造する装置では、ドラム状のカソード体 3 が、電解槽 5 に収容された電解液 6 に浸漬した状態で配設されている。アノード体 4 はカソード体 3 に対向するようにその一部を電解液 6 に浸漬した状態で配設されている。またアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるテープ状基材 11 が電解液 6 に浸漬するようにカソード体 3 表面に巻き回されている。このテープ状基材 11 を移動させてその順次電解液 6 の中を通過させるとともに、アノード体 4 とカソード体 3 との間に通電して電解反応を進めることによってアルミニウム層上に多孔質銅箔層が積層された複合金属箔が得られる。銅イオンはテープ状基材 1

1の表面へ電析により銅粒子が形成され、テープ状基材11の表面の移動方向に順次形成された銅粒子が互いに接合していき多孔質銅箔が連続的に形成される。形成された複合金属箔12は、ロール7に巻き取られる。

これらの方法で用いられる電解液の液組成は、 $\text{CuSO}_4$ が通常50～400g／リットル、好ましくは200～300g／リットルであり、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度が通常50～300g／リットル、好ましくは100～200g／リットルである。電流密度は、通常5～80A／ $\text{dm}^2$ 、好ましくは10～30A／ $\text{dm}^2$ の範囲である。電解液の温度は、通常20～60℃、好ましくは30～50℃である。

また電解液には、膠、Cl（塩素）などを添加することができ、これらの添加剤により表面形態を調節することができる。添加剤の濃度は通常1～300ppmである。

前記ドラム状またはベルト状のカソード体の素材としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金などが挙げられる。本発明では、前記ドラム状またはベルト状のカソード体は、銅箔が電析する表面が表面処理をされたものであることが好ましい。

ドラム状またはベルト状のカソード体の素材としてアルミニウムまたはアルミニウム合金を使用する場合、及び複合金属箔を製造する際にアルミニウム又はアルミニウム合金のテープ状基材を使用する場合、その表面を処理する方法としては、下記（a）ないし（c）などがある。

まず、（a）カソード体表面の一部に油脂類を塗布する方法である。ここで使用される油脂類としては、脂肪酸および、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルなどの脂肪酸誘導体などが挙げられ、これらの油脂類は、カソード体表面に通常 $10^{-3}$ ～10g／ $\text{m}^2$ の量で塗布される。

次に、（b）カソード体表面の一部にピロリン酸銅メッキを施す方法である。この際の浴組成は、ピロリン酸銅が40～100g／リットル、ピロリン酸カリウムが100～400g／リットルであり、液のpHが7～9であり、電流密度は通常1～6A／ $\text{dm}^2$ であり、電解時間は通常5～60秒である。

そして、（c）カソード体表面の一部に酸化皮膜を付着させる方法である。カソード体表面に酸化皮膜を付着させる方法としては、カソード体表面を酸性溶液

中で陽極酸化する方法が挙げられる。ここで用いられる溶液としては、ホウ酸溶液、酒石酸アンモニウム溶液、硫酸溶液、リン酸溶液、クロム酸溶液などが挙げられる。陽極酸化する際の電流密度は通常  $1 \sim 5 \text{ A/dm}^2$  であり、電解時間は通常  $1 \sim 10$  分である。

なお前記 (b)、(c) の表面処理に先立ってカソード体表面に脱脂処理を施してもよい。上述したような図 2 または 3 に示した製造装置を用いた多孔質銅箔の製造方法は、カソード体の表面状態が変化し難いので、得られる多孔質銅箔の開口率の制御が容易である。

また、ドラム状またはベルト状のカソード体の素材としてチタン、チタン合金を使用する場合、その表面を処理する方法としては、カソード体表面の一部に酸化皮膜を付着させる方法がある。このカソード体表面の一部に酸化被膜を形成する方法は、カソード体表面を酸性溶液中で陽極酸化する方法が挙げられる。ここで用いられる溶液としては、硫酸溶液、ホウ酸溶液、酒石酸アンモニウム溶液、リン酸溶液、クロム酸溶液などが挙げられる。陽極酸化する際の電圧は通常  $0.01 \sim 10 \text{ V}$  未満であり、電解時間は通常  $5 \sim 30$  秒である。

陽極酸化により酸化被膜を付着する場合、その酸化被膜の厚みは  $14 \text{ nm}$  未満厚さであることが好ましく、例えば光透過率を  $10\%$  以上（上記光透過率測定法による）とする場合、 $2.8 \sim 12.6 \text{ nm}$  厚さの酸化被覆を付着させるようにすることがより好ましいものである。 $14 \text{ nm}$  以上の厚さの酸化皮膜がチタンまたはチタン合金の表面に付着していると、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通した孔を形成しなくなるためである。

このドラム状またはベルト状のカソード体の素材としてチタン、チタン合金を使用して本発明に係る多孔質銅箔を製造するには、一般的に知られている陽極酸化法により酸化被膜をカソード体表面に付着することができる。

例えば、図 2 に示すドラム状のカソード体（チタンまたはチタン合金により表面が形成されたもの）の場合で説明すると、酸化被膜は、電解液 6 に浸漬していない部分のカソード体 1 表面で形成する。即ち、製造時に回転するカソード体 1 において、電解液 6 に浸漬する前のカソード体 1 表面に形成するものである。また、一旦カソード体 1 表面に形成された酸化皮膜は、カソード体 1 表面からの多

孔質銅箔の剥離や電解液による溶解作用により、その厚みを減少する傾向となるが、その減少する厚み分を追加できる程度の電圧を加えるようにしておけば、酸化被膜の厚みを連続して所定厚みに維持でき、本発明に係る多孔質銅箔を連続製造することができる。

### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

アルミ箔を電極として表 1 に示す条件で銅の電析を行った。なお、アルミ箔の脱脂処理は NaOH が 30 g / リットル、ロッシェル塩が 46 g / リットル、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が 46 g / リットルの組成の浴中に 30 秒間浸漬することにより行った。

ピロリン酸銅メッキは、浴組成がピロリン酸銅 56 g / リットル、ピロリン酸カリウム 290 g / リットル、pH が 7.4、浴温 52℃、電流密度が 1 A /  $\text{dm}^2$ 、電解時間が 30 秒の条件で行った。

得られた多孔質銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を図 5 に示す。図 5 に示すように得られた銅箔は、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔を有した状態で、各銅粒子が接合することによって形成された多孔質の銅箔である。

< 表 1 >

サンプル 番号	Al箔 脱脂処理	ピロリン酸 銅メッキ	光透過率 (%)	平面方向 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	箔厚 ( $\mu\text{m}$ )	厚さ方向 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1	なし	なし	0.29	21	19	16
2	あり	あり	0.31	19	19	16

#### 実施例 2

陽極酸化したアルミ箔を電極として表 2 に示す条件で銅の電析を行った（サンプル番号 3 ～ 8）。なお、アルミの陽極酸化は、浴組成が  $\text{H}_2\text{SO}_4$  150 ml / リ

ットル、室温、電流密度が  $1 \text{ A/dm}^2$  の条件で行い、水洗した後電析を行った。この場合におけるアルミ箔表面の酸化被膜は、陽極酸化時の電圧値が約  $4 \text{ V}$  であったことから、約  $5.6 \text{ nm}$  の厚さを有したものと推測している。ここで示す酸化被膜の厚みは、アルミニウムの陽極酸化において、酸化被膜と陽極酸化電圧の関係が、一般的に約  $1.4 \text{ nm/V}$  とであるとされている数値より算出したものである（参考文献：軽金属協会編 アルミニウム技術便覧 カロス出版 1996）。

### 実施例 3

陽極酸化したアルミ箔を電極として表 2 に示す条件で銅の電析を行った（サンプル番号 9 ～ 11）。

実施例 2 で得られた多孔質銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を図 6 ～ 8 に示し、実施例 3 で得られた多孔質銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を図 9 および 10 に示し、実施例 2 で得られた M 面の X 線回折パターンを図 11 に示し、多孔質銅箔の断面を顕微鏡で観察したときの形状を図 12 に示す。図 6 ～ 10 および図 12 に示すように得られた銅箔は、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔を有した状態で、各銅粒子が接合することによって形成された多孔質の銅箔である。また、図 11 から銅粒子はランダム配向に近いことがわかる。さらに多孔質銅箔の M 面および S 面の表面を電子顕微鏡で観察したときの形状を図 13 に示す。



&lt;表 2&gt;

	サンプル 番号	電流 密度 (A/dm <sup>2</sup> )	浴 組 成	添加物	箔厚 (μm)	表面粗度 (μm)		光透過率 (%)		平面方向 平均粒径 (μm)	厚さ方向 平均粒径 (μm)
						M面	S面	測定法			
								ア	イ		
実施例 2	3	2	A	無	16	8.0	1.7	0.06	0.40	15	11
	4	5	A	無	16	9.8	2.7	0.26	0.70	22	16
	5	8	A	無	18	10.3	3.4	0.82	0.70	21	17
	6	10	A	無	16	10.4	4.3	1.31	2.70	21	16
	7	12	A	無	19	10.4	4.0	1.12	1.47	22	17
	8	14	A	無	19	9.0	2.7	0.49	0.60	17	14
実施例 3	9	58	B	無	25	11.0	1.4	—	0.30	34	22
	10	58	B	Cl 20ppm	25	20.0	4.9	—	5.20	35	22
	11	58	B	Cl 20ppm 膠 40ppm	25	16.0	2.2	—	5.20	23	19

浴組成 A: CuSO<sub>4</sub> 216g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150g/l, 40℃

A: CuSO<sub>4</sub> 314g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150g/l, 52℃

#### 比較例 1

陽極酸化したチタン板を電極として、表 3 に示す条件で銅の電析を行った。得られた銅箔の表面構造を電子顕微鏡で観察したときの形状を図 14 に示し、M面の X 線回折パターンを図 15 に示す。図 14 に示すように、表 3 による条件において、電極として陽極酸化したチタン板を用いた場合には、銅粒子同士の接合により生じる隙間が形成されず、光を透過可能となるように厚さ方向に貫通した孔を有しない銅箔が得られる。また、図 15 からこの銅箔は (220) 配向であることがわかる。

&lt;表 3&gt;

サンプル 番号	陽極酸化			銅電解			箔厚 ( $\mu\text{m}$ )	光透過率 (%) 測定法ア
	浴組成	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	電圧 (V)	浴組成	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	電流密度 ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )		
1 2	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 150g/l $\text{CuSO}_4$ 216g/l	40	30	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 150g/l $\text{CuSO}_4$ 216g/l	40	58	22	0
1 3	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 250g/l	室温	50	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 150g/l $\text{CuSO}_4$ 216g/l	60	60	14	0

## 実施例 4

チタン板をカソード電極として、表 4 に示す条件で銅の電析を行った。カソード電極表面における陽極酸化処理は、表 4 で示す電解液と同じものを陽極酸化用電解液として用い、陽極酸化用電極として SUS 板を使用した。陽極酸化電圧値は 5 V で、約 30 秒間保持して酸化被膜を形成した後、銅の電析を行った。

&lt;表 4&gt;

サンプル 番号	銅電解液 浴組成	銅電解液 塩素濃度 (ppm)	箔 厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面粗度 ( $\mu\text{m}$ )		光透過率 (%) 測定法イ	平面方向 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	厚さ方向 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
				M 面	S 面			
14	$\text{CuSO}_4$ 200 g/l	0	1.6	8.0	2.2	0.05	1.2	8
15	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 130 g/l	20	1.6	9.2	3.0	1.2	1.8	1.2
16	液温 50 $^{\circ}\text{C}$	40	1.6	12.0	2.8	1.6	2.5	1.5
17		60	1.6	13.0	3.2	1.9	2.6	1.5
18		100	1.6	14.0	3.0	2.5	2.6	1.6

表 4 に示すように、チタン板を用いて酸化皮膜を形成し銅電析を行った結果、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔を有する状態で、各銅粒子が接合することによって形成された多孔質の銅箔が得られた。この実施例 4 で得られた多孔質銅箔の表面構造は、実施例 2 の電子顕微鏡観察で示したものと同様なものであった。また、この実施例 4 で得られた多孔質銅箔について X 線回折パターンを調べた結果、図 11 と同じ回折パターンが得られた。このことから実施例 4 における銅粒子も、ランダム配向に近いことがわかる。

さらに、チタン板表面に酸化被膜を形成する際の陽極酸化電圧と多孔質銅箔の光透過率について調べた結果について説明する。図 16 及び図 17 に示すグラフ

は、各陽極酸化電圧において酸化被膜を形成し、重量厚さ  $14\ \mu\text{m}$  狙いで多孔質銅箔を製造した場合における多孔質銅箔の光透過率を測定することによって得られたものである。図 16 は、チタン板表面を #280 のバフにより研磨を施した状態で製造したもので、チタン板表面粗度が  $R_z$  で約  $2\sim 2.5\ \mu\text{m}$  程度の状態で行った場合の結果を示している。また、図 17 は、チタン板表面を #600 のバフにより研磨を施した状態で製造したもので、チタン板表面粗度が  $R_z$  で約  $1.2\sim 1.5\ \mu\text{m}$  程度の状態で行った場合の結果を示している。そして、陽極酸化用電解液は表 4 に示す銅電解液の組成と同じで塩素濃度  $0\ \text{ppm}$  のものを使用し、酸化被膜を形成した。その後、その酸化被膜表面へ塩素濃度を変化させた銅電解液で銅の電析を行った。多孔質銅箔の光透過率は、上記した光透過率測定法イにより得られた数値である。

図 16 及び図 17 を見ると判るように、陽極酸化電圧が  $5\ \text{V}$  前後のときに、多孔質銅箔の光透過率が大きくなる傾向を示した。また、電解液の塩素濃度を高くすると、光透過率が大きくなることも確認された。そして、陽極酸化電圧値が  $10\ \text{V}$  以上になると、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通した孔が形成されにくくなる銅箔となることが判った。このことは、上記比較例 1 に示す表 3 の陽極酸化条件で製造した際に、光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔が形成されない銅箔が得られたことに対応するものである。

一般的に、チタン表面へ陽極酸化被膜を形成した場合、陽極酸化電圧  $1\ \text{V}$  あたりで約  $1.4\ \text{nm}$  厚さの酸化被膜が形成されることが知られている。このことと図 16 及び 17 に示す結果から考えれば、多孔質銅箔の光透過率を  $10\%$  以上にするには陽極酸化電圧を約  $2\sim 9\ \text{V}$  の範囲とし、酸化被膜の厚さを約  $2.4\sim 12.6\ \text{nm}$  の範囲にすればよいことが判明した。このような条件範囲で製造される多孔質銅箔は、2 次電池用の集電体として好適な孔を有したものとなる。

#### 産業上の利用可能性

本発明に係る多孔質銅箔は、表面に適度の凹凸を有し、かつ光が透過可能となるように厚さ方向に貫通する孔を有しているので、例えばリチウムイオン二次電池用の集電体として好適である。

## 請求の範囲

1. 平面方向平均粒径  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  の銅粒子を互いに平面的に接合するように電析によって形成された多孔質銅箔であり、

該多孔質銅箔の光透過率が  $0.01\%$  以上であると共に、箔を形成する際に陰極面側であった表面の表面粗度とその反対側の表面の表面粗度との差が  $R_z$  で  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とする多孔質銅箔。

2. 多孔質銅箔の厚みは、銅粒子の厚さ方向平均粒径の  $1 \sim 5$  倍の範囲にある請求の範囲 1 に記載の多孔質銅箔。

3. 多孔質銅箔の厚みは、 $3 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲にある請求の範囲 1 または 2 に記載の多孔質銅箔。

4. 電池用である請求の範囲 1 ないし 3 のいずれかに記載の多孔質銅箔。

5. 二次電池の陰極集電体用である請求の範囲 1 ないし 3 のいずれかに記載の多孔質銅箔。

6. 膜厚が  $3 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲にあるアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるアルミニウム層と、請求の範囲 1 ないし 3 のいずれかに記載の多孔質銅箔層とから形成されてなることを特徴とする複合金属箔。

7. アルミニウム、アルミニウム合金、チタンまたはチタン合金のいずれかのものからなるカソード体の表面に銅を電析して銅粒子を析出させることによって請求の範囲 1 ないし 3 のいずれかに記載の多孔質銅箔を形成し、次いで該銅箔をカソード体から剥離することを特徴とする多孔質銅箔の製造方法。

8. アルミニウム、アルミニウム合金、チタンまたはチタン合金のいずれかのものからなる表面を有したドラム状カソード体に銅を電析して銅粒子を析出させることによって請求の範囲 1 ないし 3 のいずれかに記載の多孔質銅箔を形成し、次いで該銅箔をドラム状カソード体から剥離することを特徴とする多孔質銅箔の製造方法。

9. アルミニウム、アルミニウム合金、チタンまたはチタン合金のいずれかのものからなる表面を有したベルト状カソード体に銅を電析して銅粒子を析出させることによって請求の範囲 1 ないし 3 のいずれかに記載の多孔質銅箔を形成し、次いで該銅箔をベルト状カソード体から剥離することを特徴とする多孔質銅箔の

製造方法。

10. アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるカソード体の表面が、下記(a)ないし(c)のいずれかの方法により処理されたものである請求の範囲7ないし9のいずれかに記載の多孔質銅箔の製造方法；

- (a) カソード体表面の一部に油脂類を塗布する。
- (b) カソード体表面の一部にピロリン酸銅メッキを施す。
- (c) カソード体表面の一部に酸化皮膜を付着させる。

11. チタンまたはチタン合金からなるカソード体の表面が、その一部に酸化皮膜を付着させる処理をされたものである請求の範囲7ないし9のいずれかに記載の多孔質銅箔の製造方法。

12. チタンまたはチタン合金からなるカソード体の表面が、陽極酸化法により14nm厚さ未満の酸化被膜を形成する処理をされたものである請求の範囲11に記載の多孔質銅箔の製造方法。

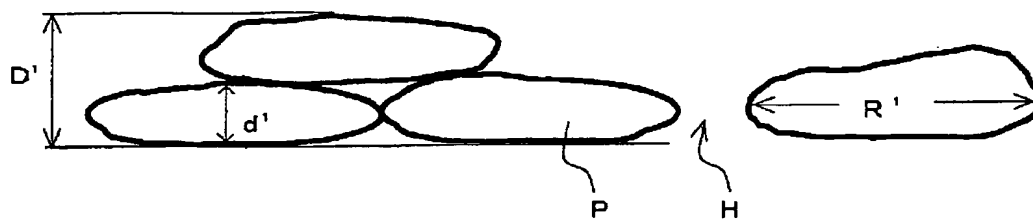
13. アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるテープ状基材の表面に銅を電析して銅粒子を析出させることによって請求の範囲6に記載の複合金属箔を形成することを特徴とする複合金属箔の製造方法。

14. 前記テープ状基材の表面が、下記(a)ないし(c)のいずれかの方法により処理されたものである請求の範囲13に記載の複合金属箔の製造方法；

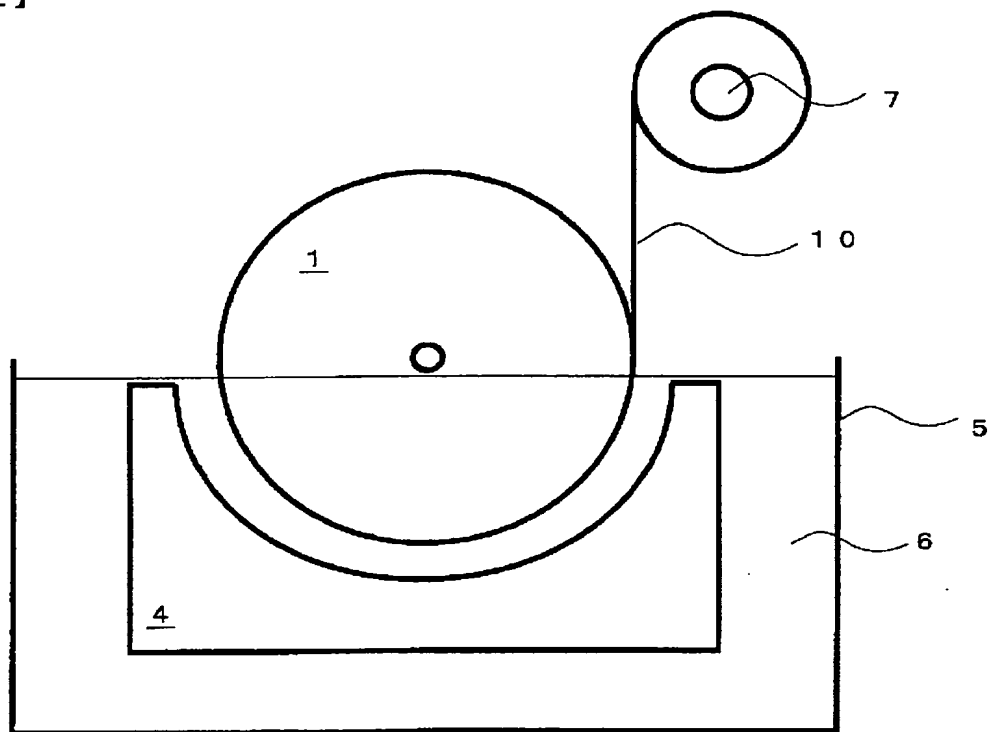
- (a) カソード体表面の一部に油脂類を塗布する
- (b) カソード体表面の一部にピロリン酸銅メッキを施す
- (c) カソード体表面の一部に酸化皮膜を付着させる。

15. 請求の範囲6に記載の複合金属箔を形成するアルミニウム層と多孔質銅箔層とを剥離して、得られたアルミニウム箔を二次電池の陽極集電体として使用する複合金属箔の使用方法。

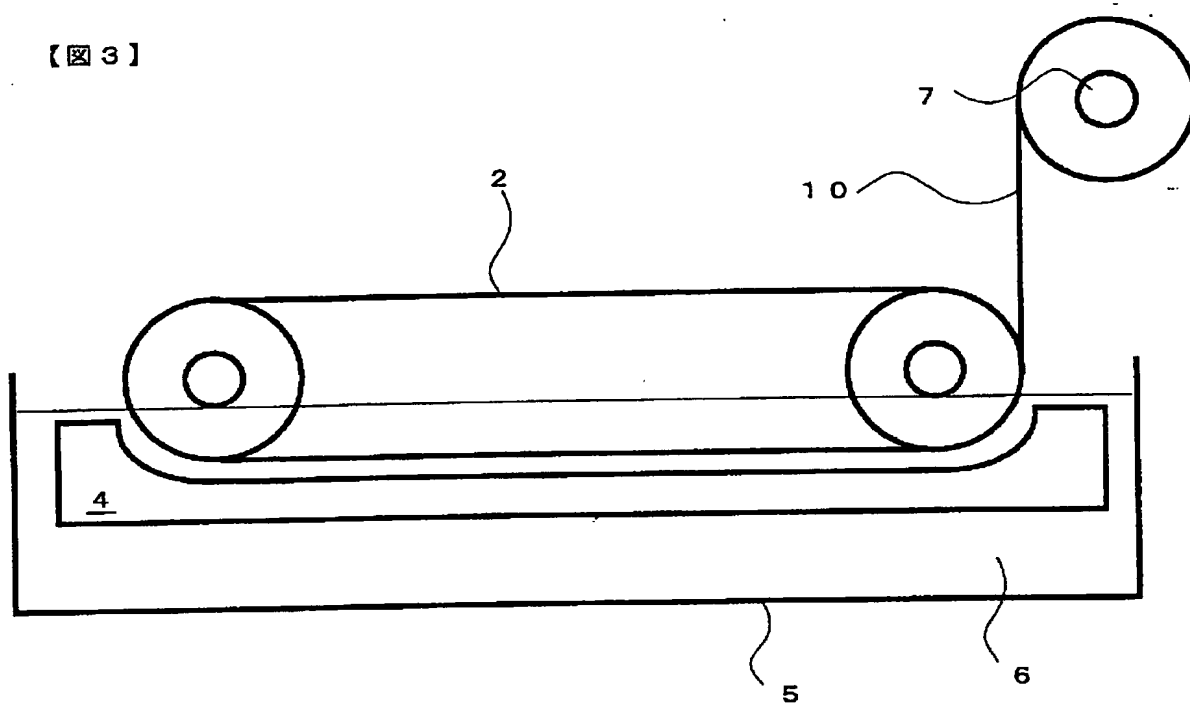
【図 1】



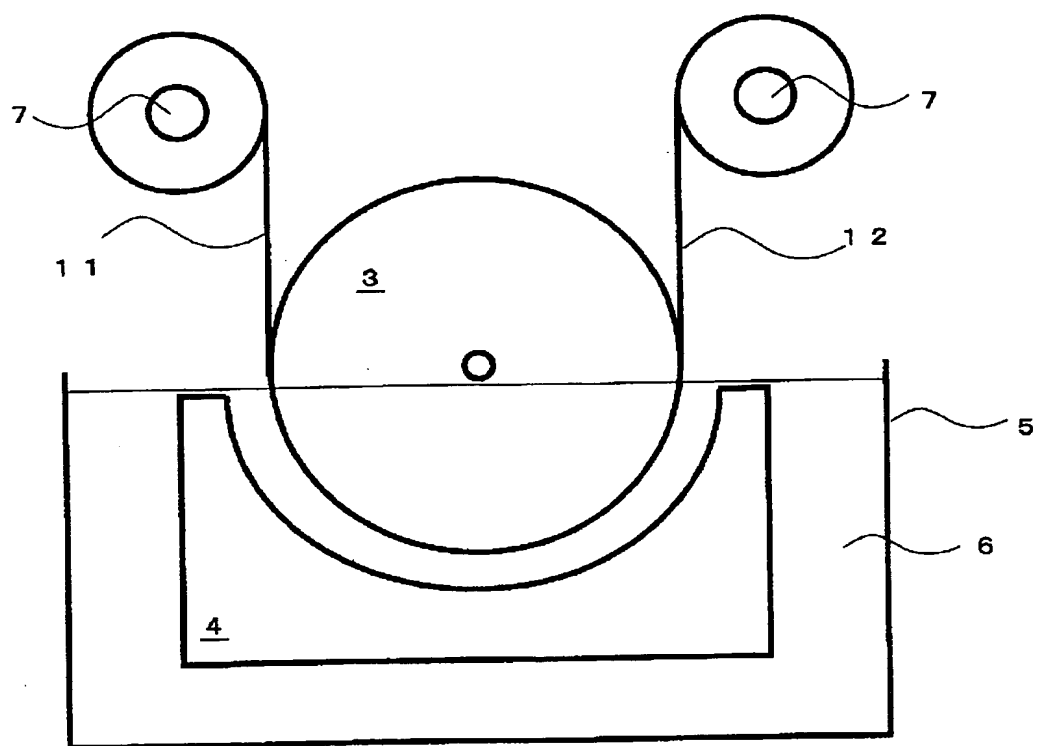
【図 2】



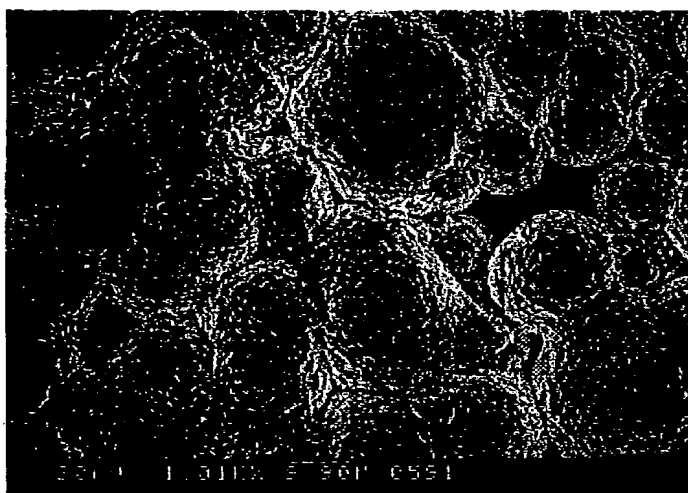
【図 3】



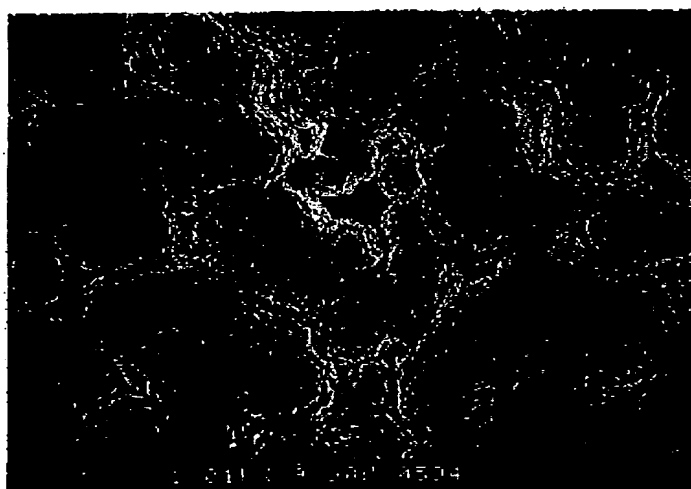
【図 4】



【図 5】



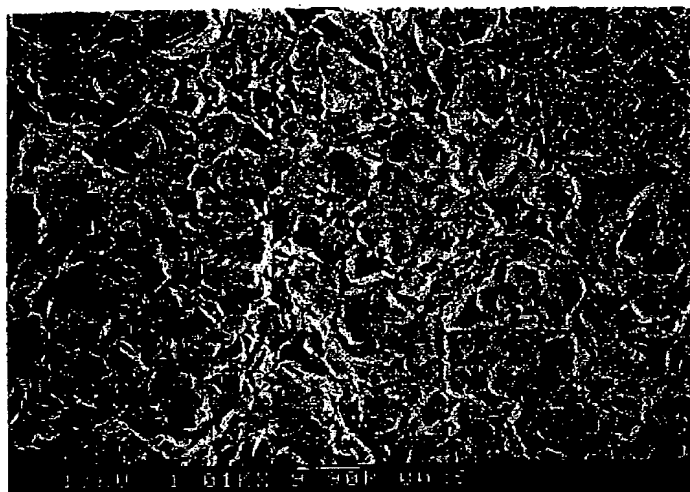
(A)



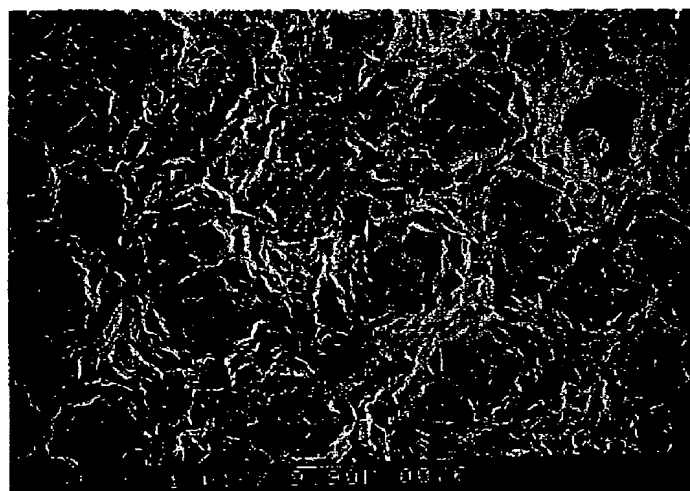
(B)



【図 6】

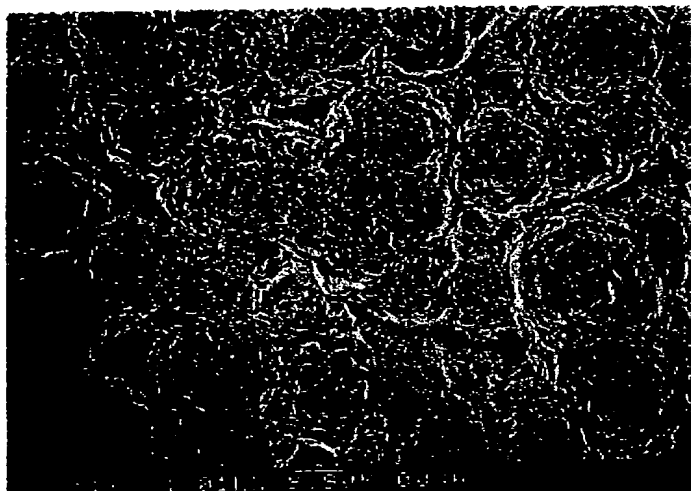


(A)

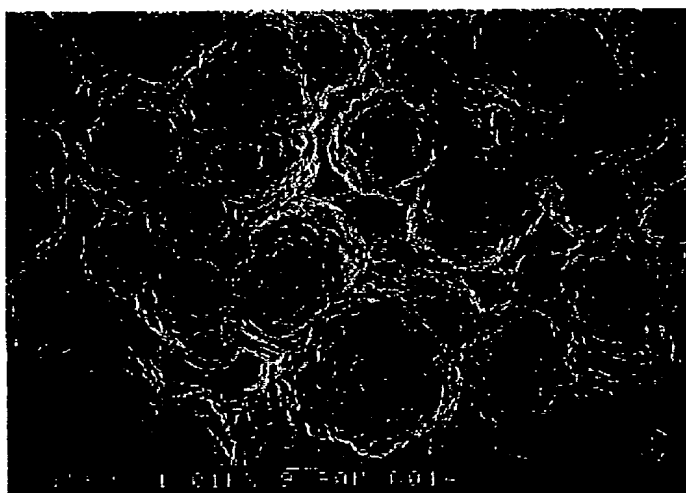


(B)

【図 7】

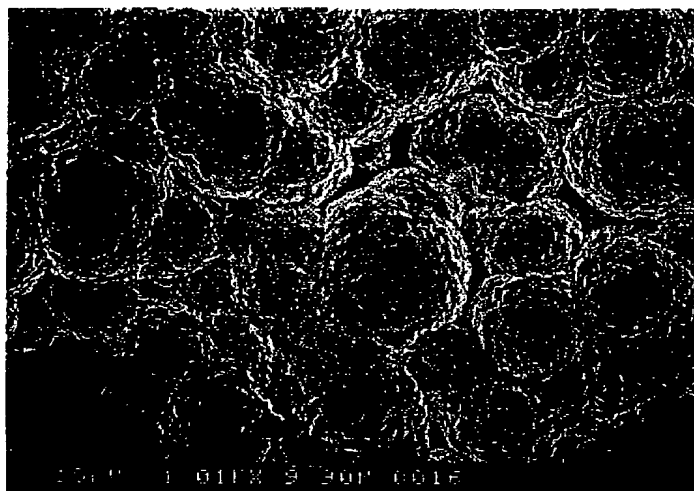


(A)

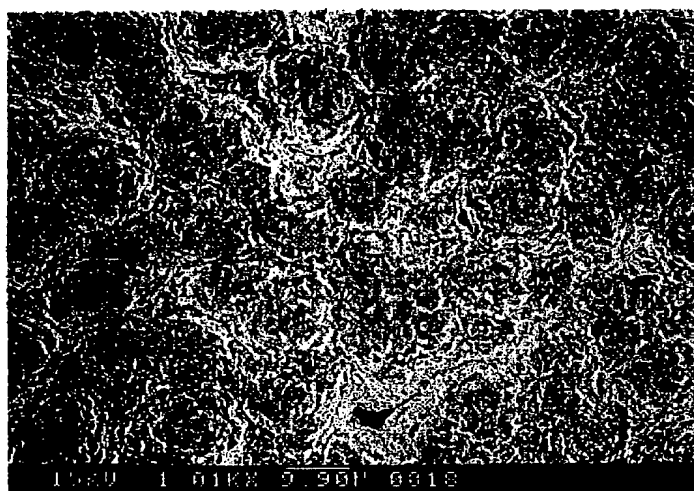


(B)

【図 8】

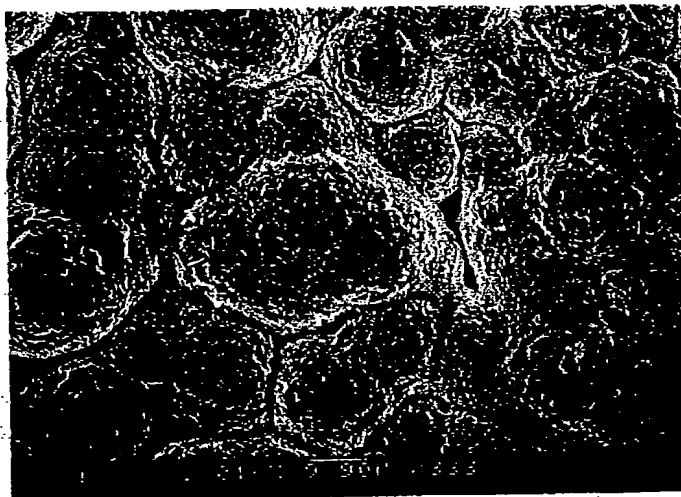


(A)



(B)

【図 9】

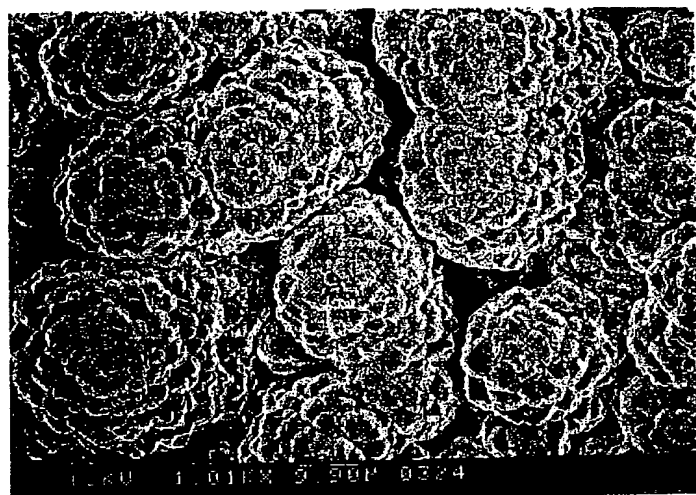


(A)

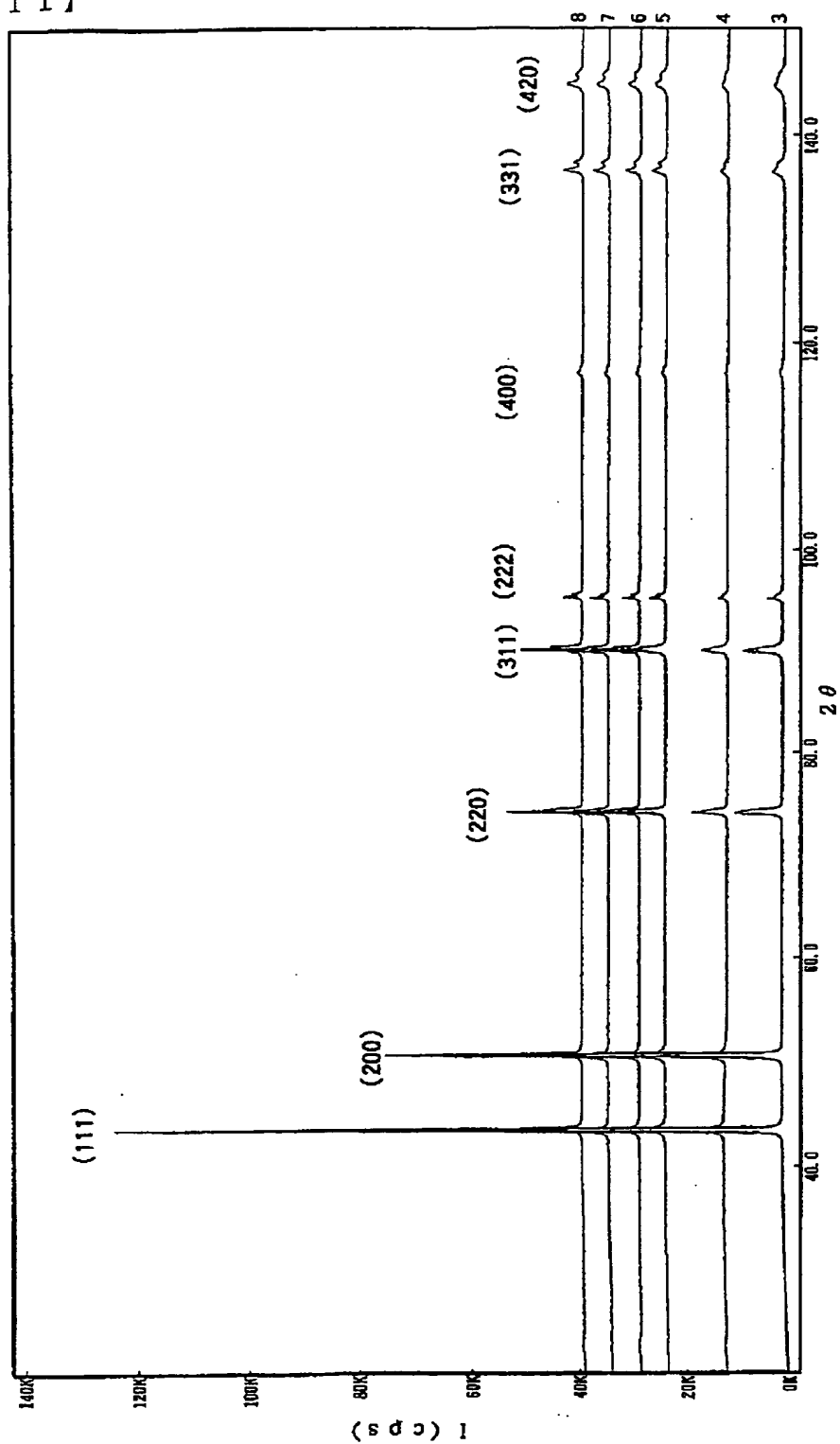


(B)

【図10】



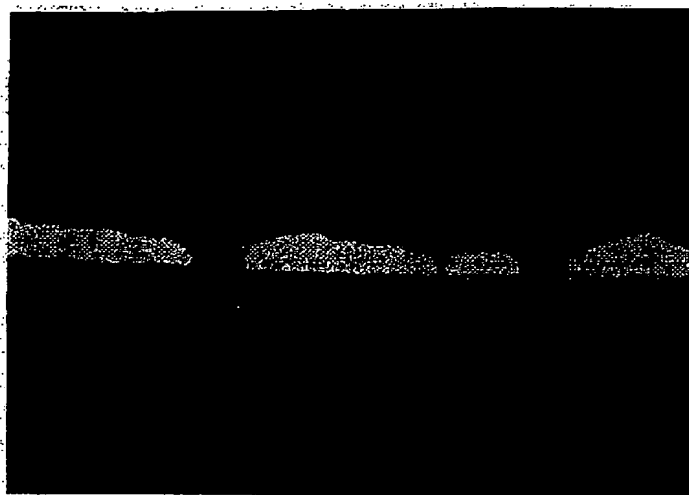
【図 11】



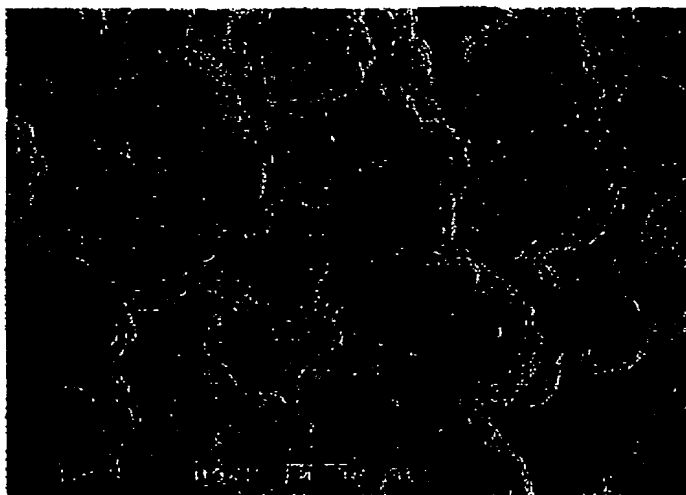
WO 00/15875

PCT/JP99/04967

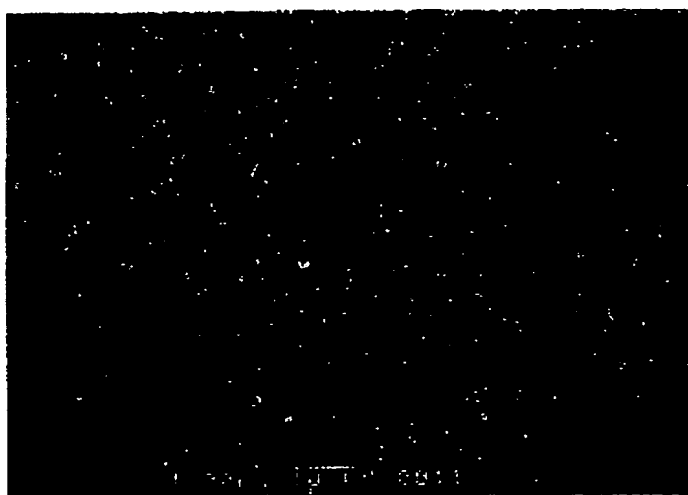
【 図 1 2 】



【図 13】



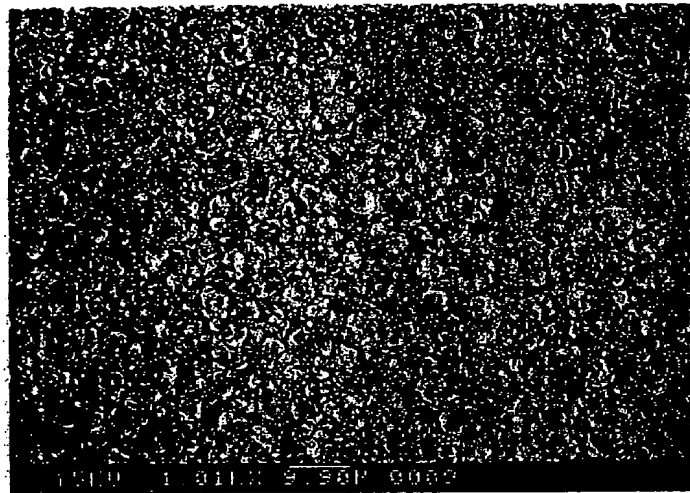
(A)



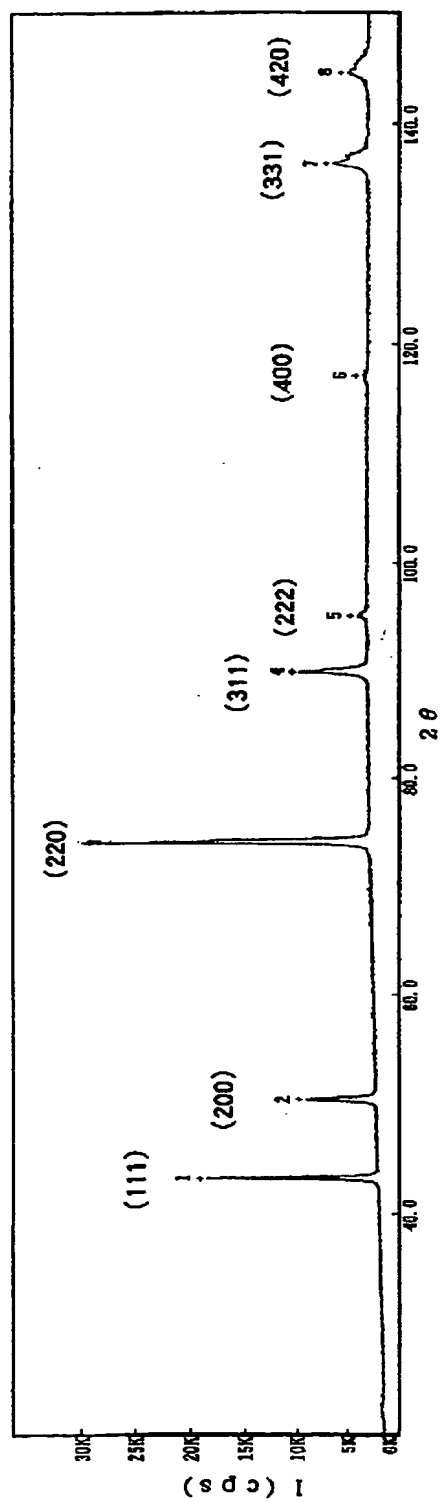
(B)



【図 14】

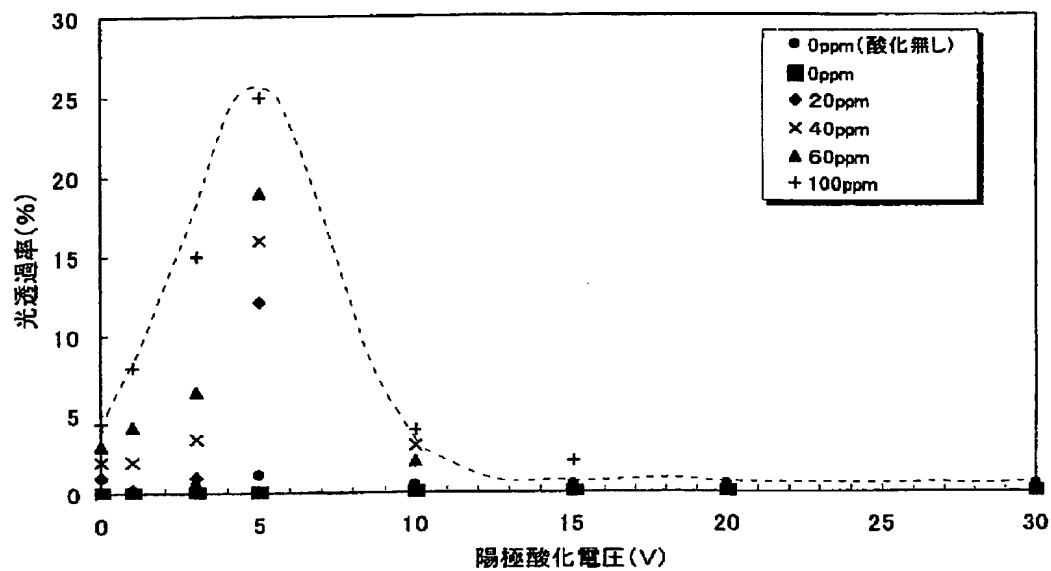


【図 15】



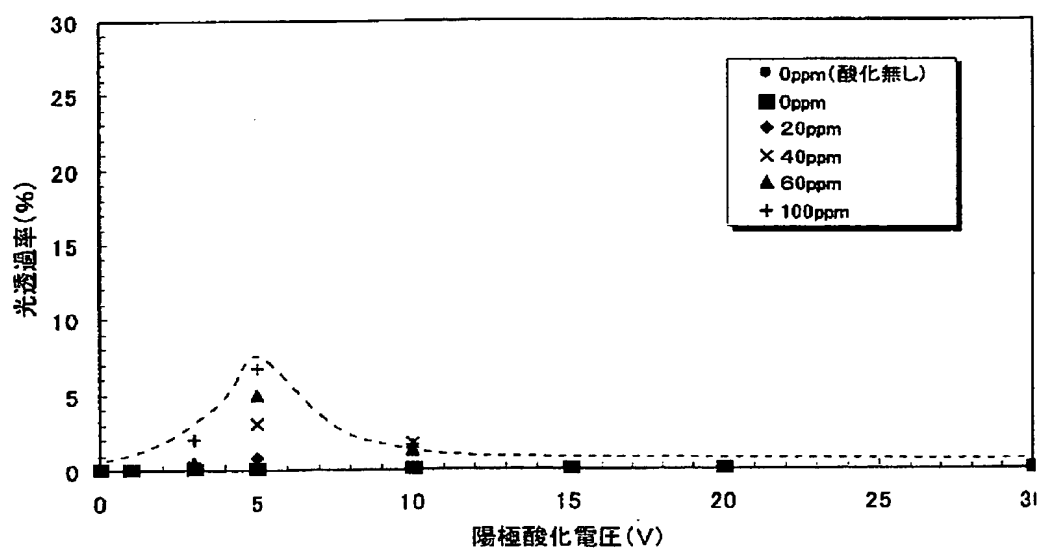
【図 16】

酸化電圧vs光透過率(#280仕上げ)



【図 17】

酸化電圧vs光透過率(#600仕上げ)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> C25D1/04, 311, H01M4/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>6</sup> C25D1/00-7/12, H01M4/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 08-236120, A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 13 September, 1996 (13.09.96), page 1, left column, line 1 to page 10, right column, line 50 (Family: none)	1-15
Y	JP, 07-188969, A (Gould Electronics Inc.), 25 July, 1995 (25.07.95), page 1, left column, line 1 to page 11, left column, line 1 & EP, 649917, A1	1-3
Y	JP, 56-81694, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 July, 1981 (03.07.81), page 1, lower left column, line 1 to page 3, upper left column, line 16 (Family: none)	6-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 November, 1999 (29.11.99)

Date of mailing of the international search report  
07 December, 1999 (07.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C25D1/04, 311, H01M4/80

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C25D1/00-7/12, H01M4/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 08-236120, A (古河電気工業株式会社) 13. 9月. 1996 (13. 09. 9)、第1頁左欄第1行~第 10頁右欄50行 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P, 07-188969, A (グールド エレクトロニクス インコーポレイテッド), 25. 7月. 1995 (25. 07. 95), 第1頁左欄第1行~第11頁左欄第1行& E P, 6499 17, A1	1-3  6-15
Y	J P, 56-81694, A (松下電器産業株式会社) 3. 7月. 1981 (03. 07. 81)、第1頁左下欄第1行~ 第3頁左上欄第16行 (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 11. 99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4E

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**